

JP61289009

Publication Title:

COSMETIC

Abstract:

Abstract of JP 61289009

(A) Translate this text PURPOSE: A cosmetic, containing a copolymer of a long-chain alkyl (meth) acrylate and (meth)acrylic acid ester containing fluoroalkyl group linked thereto readily soluble in a volatile solvent for the cosmetic without irritancy to the skin and having good lasting makeup. CONSTITUTION: A cosmetic containing one or two or more of copolymers obtained by copolymerizing a long-chain alkyl (meth)acrylate prepared by esterifying an alcohol having ≥ 8 C alkyl group with (meth)acrylic acid, etc. and a methacrylic or acrylic acid ester having a fluoroalkyl group, e.g. ≥ 4 C perfluoroalkyl group or polyfluoroalkyl group, linked thereto, preferably at 10:1-1:5 weight ratio, particularly 7:1-1:1 weight ratio as a film-forming component. The cosmetic has resistance to water, oil and further physical friction due to the film-forming property thereof.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑤ Int. Cl.⁴

A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

7306-4C

④ 公開 昭和61年(1986)12月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 化粧料

⑭ 特 願 昭60-129613

⑮ 出 願 昭60(1985)6月14日

⑯ 発 明 者 深 沢 純 一 横浜市港南区野庭町4の16
 ⑯ 発 明 者 安 田 裕 貝塚市津田北町9の18
 ⑯ 発 明 者 佐 藤 友 治 東京都世田谷区給田4の28の1
 ⑯ 発 明 者 志 田 純 和歌山市西浜1130
 ⑰ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑱ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

化粧料

2. 特許請求の範囲

1. 長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体の1種又は2種以上を皮膜形成成分として含有することと特徴とする化粧料。
2. 長鎖アルキル(メタ)アクリレートが炭素数8以上のアルキル基を有するアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルである特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
3. フッ化アルキル基が炭素数4以上のパーフロアルキル基又はポリフロアルキル基である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の化粧料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

する刺激がなく、化粧料用揮発性油剤に溶解しやすい長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体を含有し、その皮膜形成性により水分、油分、更に物理的な摩擦にも耐性のある化粧料に関するものである。

(従来技術)

従来の化粧料には水系、非水系、乳化系、粉体系のものがあり、水系、乳化系、粉体系のものは汗、涙、雨、雪等の水分により、乳化系、粉体系、非水系のものは皮脂、飲食物等の油分により、また、全系は衣服、コップ等の物理的な摩擦により、化粧効果を持続することができない。

そこで、化粧料に高分子物質を加え、皮膚、粘膜に化粧料を塗布後、皮膜を形成させ、皮膚と顔料及び固体脂等との接着性を向上させ、化粧持ちを向上させようとする手法が開発されている。

物質を皮膜形成剤として用いた水系及び乳化系の化粧料、あるいはロジン、セラック、アルキルセルロース等の油性高分子物質を皮膜形成剤として用い揮発性油剤と混合し使用する非水系の化粧料などがある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、水溶性高分子物質を使用した化粧料の皮膜は、油分、物理的な摩擦に対する耐性は向上するが、化粧料としての耐水性に劣る。又、水系、乳化系では強固なスティック、ペンシル型の固形化粧料を作ることが困難であるという欠点も有する。油性高分子物質を使用した化粧料は、固形油脂を配合することにより、スティック、ペンシル型の固形化粧料を製造でき、その皮膜は耐水性があるが、耐油性はなく、現在一般に使用されているロジン、セラック、アルキルセルロース等の油性高分子物質は低沸点炭化水素、ジメチルポリシロキサン等の化粧品用揮発性油剤に室温で溶解状態にな

い。そのため塗布時の使用感が悪く、皮膜と皮膚や粘膜との密着性が悪く、物理的な摩擦に対する耐性もあまり良くない。又、ロジン、セラック等の天然樹脂の中には感作性があるものが多く、安全性にも問題がある等、現状の高分子物質を配合した化粧料では化粧持ち、使用感、化粧形態等満足のものではなかった。

そこで、耐水性、耐油性の両性能を有し、更に、物理的な摩擦に対しても耐性がある皮膜を形成し、又、使用する溶媒に均一に溶解し、使用感を低下せしめないような、安全性の高い高分子物質を含有した化粧料の開発が望まれていた。更に、このような化粧料はスティック、ペンシル型等の固形化粧料にもなりうることも期待されている。

(問題点を解決するための手段)

かかる実状において、本発明者は鋭意研究を行った結果、長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している(メタ)

アクリル酸エステルとの共重合体が、安全性が高く、ジメチルポリシロキサン等の安全性の高い化粧品用揮発性油剤を多量に含む低沸点炭化水素の混合溶媒に溶解しやすく、化粧品に配合し皮膚に塗布すると耐水性があり、更に、塗布後フッ素部位の効果のため耐油性もあり、更に溶媒に溶解しやすいため均一に塗布でき、密着性がよく、物理的な摩擦にも耐え得る皮膜を形成することを見出した。

更に、この高分子物質は油性であり、溶媒に溶解し易いために、油性スティック、ペンシル型等の固形化粧料を製造することができ、その使用感は非常に好ましく、高分子物質の皮膜形成性、皮膜の化粧効果保持性能も十分満足のいくものであることも見出し、本発明を完成した。

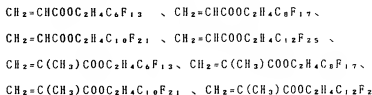
即ち、本発明は、長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している

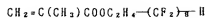
(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体の1

ことを特徴とする化粧料を提供するものである。

本発明に用いられる長鎖アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数8以上の直鎖又は分岐長鎖アルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、例えばオクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルコールと、(メタ)アクリル酸とのエステルなどが挙げられる。特に炭素数18以上の長鎖アルコールとのエステルが好ましい。

又、フッ化アルキル基を結合している(メタ)アクリル酸エステルとしては、ポリフロロアルキル基及びパーフロロアルキル基を有する公知の化合物を挙げることができ、例えば、





等が挙げられる。

本発明においては、これらの長鎖アルキル（メタ）アクリレートとフッ化アルキル基を結合している（メタ）アクリル酸エステルとを共重合して得られる化合物を一種又は二種以上混合して用いて良い。

又、この長鎖アルキル（メタ）アクリレートとフッ化アルキル基を結合している（メタ）アクリル酸エステルとの共重合比は、溶解性、ベタツキ感の関係より 10 : 1 ~ 1 : 5（重量比）が好ましい。特に好ましくは 7 : 1 ~ 1 : 1 である。

又、この共重合体の分子量は、耐摩擦性、ベタツキ感の関係より 1000 ~ 2,000,000 が好ましく、更に好ましくは 10,000 ~ 500,000 である。

本発明の化粧料を調製するに当たっては、必須成分である長鎖アルキル（メタ）アクリレートとフッ化アルキル基を結合している（メタ）

リセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、マルチオール、乳酸、乳酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等が挙げられる。防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等が挙げられる。酸化防止剤としてはトコフェロール、セザモール、セザモリン、レシチン等が挙げられる。粉体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、群青、酸化クロム、酸化鉄、タルク、セリサイト、マイカ、カオリン、雲母チタン、有機顔料等が挙げられる。

尚、製品の形態に応じて本発明の共重合ポリマーの他に従来用いられてきた皮膜形成成分、例えばアクリル酸系、酢酸ビニル系等々の樹脂成分を併用することはさしつかえない。

本発明の化粧料における長鎖アルキル（メタ）アクリレートとフッ化アルキル基を結合している（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体の

から使用されている各種揮発性油剤、不揮発性油剤、界面活性剤、湿潤剤、防腐剤、酸化防止剤、香料、粉体等の任意成分を適宜配合することができる。

揮発性油剤としては、沸点 260℃ 以下の直鎖あるいは分岐鎖の炭化水素、直鎖あるいは環状のジメチルポリシロキサン等が挙げられる。不揮発性油剤としては、直鎖あるいは分岐鎖の炭化水素（飽和であっても不飽和であっても構わない）、高級アルコールと脂肪酸の合成エステル油、高級アルコール、高級脂肪酸、ワックス類、ロウ類等が挙げられる。界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル等が挙げられる。湿潤剤としてはソルビトール、グ

量%が好ましく、更に好ましくは 0.5 ~ 40 重量%の範囲である。0.1 重量%未満では当該共重合体の皮膜形成効果が十分でなく、70 重量%を越えると他の配合成分とのバランス上分散が不十分になったりする場合がある。

本発明の化粧料は、例えば必須成分の長鎖アルキル（メタ）アクリレートとフッ化アルキル基を結合している（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体、並びに任意成分を必要に応じて加熱混合し、例えばホモキサー、ホモディスパー、三本ロール等で混合し、必要により所定の形状に成形することにより調製される。本発明の化粧料は、皮膚化粧料として好適に用いられ、例えばファンデーション、口紅、アイライナー、マスカラ、アイブロー、ほほ紅等のメイクアップ化粧料等の剤型とすることができる。

これらの皮膚化粧料は、上記共重合体よりなる皮膜形成剤を揮発性油剤及び不揮発性油剤（固形油脂等）、並びにその他任意成分を必要に依

に成形することにより調製される。これによって優れた特性を有するスティック型、ペンシル型等の油性固化化粧料等の化粧料を得ることができる。

〔実施例〕

次に、長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体を製造するための参考例、及び本発明の実施例を挙げて更に詳細に説明する。

参考例 1

パーフロアルキルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
 $\text{COC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$) 26.7 g、ステアリルメタクリレート 80.0 g、トルエン 30 g を 4 つ口フラスコに仕込み、溶解混合後、50℃で 0.5 時間窒素気流下で攪拌した後、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.1 g を加え、窒素気流下で 65℃にて 5 時間、更に 80℃にて 1 時間重合を行い、白濁粘稠溶液を得た。重合後トルエンにて

参考例 3

ポリフロアルキルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
 $\text{COC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{11}\text{CF}_2\text{H}$) 26.7 g を用いる以外は参考例 1 と同様の方法で共重合を行いポリフロアルキルメタクリレートとステアリルメタクリレートのコポリマー 101.4 g を得た。

コポリマー中のポリフロアルキルメタクリレートは 24.8 重量%で仕込み組成とほぼ一致していた。

参考例 4

ポリフロアルキルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
 $\text{COC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{11}\text{CF}_2\text{H}$) 50 g、ステアリルメタクリレート 50 g、トルエン 50 g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.0 g を用いる以外は参考例 1 と同様の方法で共重合を行いポリフロアルキルメタクリレートとステアリルメタクリレートのコポリマー 97.0 g を得た。

コポリマー中のポリフロアルキルメタクリ

ポリマーを沈澱させ、濾別、次いで減圧乾燥することによりパーフロアルキルメタクリレートとステアリルメタクリレートのコポリマー 102.4 g を得た。

コポリマー中のモノマー組成は仕込み組成とほぼ一致していた (F%よりパーフロアルキルメタクリレート 25.1 重量%に相当)。

参考例 2

パーフロアルキルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
 $\text{COC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$) 50 g、ステアリルメタクリレート 50 g、トルエン 50 g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.0 g を用いる以外は参考例 1 と同様の方法で共重合を行いパーフロアルキルメタクリレートとステアリルメタクリレートのコポリマー 96.0 g を得た。

コポリマー中のパーフロアルキルメタクリレートは 49.6 重量%で仕込み組成とほぼ一致していた。

ていた。

参考例 5

参考例 1 のステアリルメタクリレートに代える以外は参考例 1 と同様の方法で共重合を行いパーフロアルキルメタクリレートとベヘニルメタクリレートのコポリマー 103.5 g を得た。

コポリマー中のモノマー組成は仕込み組成とほぼ一致していた (F%よりパーフロアルキルメタクリレートは 24.9 重量%に相当)。

実施例 1

従来の油性皮膜形成剤であるロジンエステル(荒川化学製)と、本発明品である参考例 1 ~ 5 で得られた長鎖アルキル(メタ)アクリレートとフッ化アルキル基を結合している(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体の揮発性油剤への溶解性を以下に示す方法により比較し、その結果を表-1 に示した。

<溶解性>

非常に溶解性が高く、安全性の高い環状ジメチルポリシロキサンには、少量の低沸点炭化水素を加えるだけで分散あるいは溶解することが分かる。

実施例 2

実施例 1 における IP1620/SH244 の混合溶媒（重量比 10/90）にロジンエステルあるいは本発明品の参考例 1～5 の共重合体を溶解した溶液を再び 90℃、30 分攪拌混合し、直後にガラスプレートに 1 cc 滴下し、室温で 2 日間放置し、プレートの表面にできた膜の特性を比較した。結果を表-2 に示す。

（評価基準）

○：良好 △：やや良好 ×：不良

		膜の外観	膜の連続性	膜の耐水性	膜の耐油
ロジンエステル		白く結晶化	×	○	×
本 発 明 の 合 体	参考例 1	透 明	○	○	○
	参考例 2	“	○	○	○
	参考例 3	“	○	○	○
	参考例 4	“	○	○	○
	参考例 5	半 透 明	△	○	○

実施例 3

皮膜形成剤としてロジンエステル及び本発明の共重合体を使用し、以下に示す組成及び方法で口紅を製造した。その使用効果を比較し、結果を表-3 に示した。

（口紅組成）

皮膜形成剤	10 重量部
IP ソルベント 1620	7 “
SH 2 4 4	49 “

キャンデリラロウ	7 重量部
セレシン	3 “
パール顔料	12 “
酸化チタン	1 “
有機顔料	1 “
	100 “

（製造方法）

IP ソルベント 4 重量部、セレシン 1 重量部、有機顔料 1 重量部をロールミルで練り顔料ペーストを作った。一方、IP ソルベントの残部、SH244、皮膜形成剤、セレスシンの残部及びキャンデリラロウを 90℃ で加熱混合し、上記顔料ペースト及び粉体を加え分散した後、容器に流し込み成型した。

（テスト法）

- ・ 伸び 処方の方紅を皮膚に塗布し官能により評価
- ・ むらつき 同上
- ・ 耐摩擦性 処方の方紅を皮膚に塗布後室温

- 一定の力で繰り返し摩擦し色移りを目視により評価
- ・ 耐水性 処方の方紅を皮膚に塗布後室温で十分放置し塗膜全体にゆきわたる量の水を滴下し 10 分後に目視により評価
- ・ 耐油性 処方の方紅を皮膚に塗布後室温で十分放置し塗膜全体にゆきわたる量の流動パラフィンを滴下し 10 分後に目視により評価
- ・ ベタツキ 処方の方紅を皮膚に塗布後室温で十分放置し指で加圧し評価

（評価基準）

◎：良好 ○：やや良好
△：やや不良 ×：不良

	塗布時の		塗布後形成された塗膜の			
	伸び	むらづき	耐摩擦性	耐水性	耐油性	ベタツキ
コジエステル を使用した口紅	×	×	△	◎	×	×
参考例1の共重合体 を使用した口紅	◎	◎	◎	◎	◎	○
参考例2の共重合体 を使用した口紅	◎	◎	◎	◎	◎	◎
参考例3の共重合体 を使用した口紅	◎	◎	◎	◎	◎	○
参考例4の共重合体 を使用した口紅	◎	◎	◎	◎	◎	◎
参考例5の共重合体 を使用した口紅	◎	◎	◎	◎	◎	◎

以上の結果より、本発明の化粧料が塗布時、均一に良く伸び、塗布後の塗膜は摩擦、水、油に耐性があり、塗布後のベタツキ感も少ないことが分かる。ベタツキ感アルキル（メタ）アクリレートの鎖長が長くなる、あるいはフッ化（メタ）アクリレートの含量が多い方が小さくなる傾向にある。

（ファウンデーション組成）

参考例4の共重合体	10重量部
SH244	4 "
IPソルベント1620	39 "
キャンデリラロウ	10 "
固形パラフィン	6 "
セリサイト	18 "
黄酸化鉄	4 "
赤酸化鉄	2 "
黒酸化鉄	2 "
酸化チタン	4.5 "
香料	0.5 "
	100 "

得られたファウンデーションは非常に均一に良く伸び、皮膚との密着性、耐水性、耐油性の高い、ベタツキ感のないものであった。

実施例6

以下に示す組成のスティック型アイシャドウを製造した。

以下に示す組成のアイライナーを製造した。

（アイライナー組成）

参考例1の共重合体	10重量部
IPソルベント1620	8 "
SH244	52 "
キャンデリラロウ	5 "
セレシン	3 "
マイクロクリスタリンワックス	1.2 "
黒酸化鉄	20 "
ポリオキシエチレン ソルビタンモノラウレート	0.2 "
グリセロールモノステアレート	0.4 "
香料	0.2 "

100 "

得られたアイライナーは非常に均一に良く伸び、皮膚との密着性、耐水性、耐油性の高いものであった。

実施例5

以下に示す組成のスティック型ファウンデーションを製造した。

（アイシャドウ組成）

参考例5の共重合体	10重量部
IPソルベント1620	4 "
SH244	39 "
キャンデリラロウ	8 "
セレシン	5 "
パール顔料	20 "
マイカ	12 "
酸化チタン	1.8 "
香料	0.2 "
	100 "

得られたアイシャドウは非常に均一に良く伸び、皮膚との密着性、耐水性、耐油性の高い、ベタツキ感のないものであった。

実施例7

以下に示す組成の油性溶剤型マスカラを製造した。

（マスカラ組成）

参考例2の共重合体 15重量部

IPソルベント

SH 244

5 "

顔 料

10 "

香 料

微量

(製法)

IPソルベントの一部、SH244 と、共重合体及び固形パラフィンの一部を加え、加熱して溶解させる。一方、IPソルベントの残部と固形パラフィンの残部を混合し、顔料ペーストを加えロールミルで練り、共重合体液部へ分散させ冷却する。

(評価)

得られたマスカラをまつ毛に付けると涙などで落ちず、耐水性があり、まばたきなどの摩擦にも強いマスカラを得た。

実施例 8

以下に示す組成のスティック型アイブロウを製造した。

(アイブロウ組成)

参考例 5 の共重合体

10重量部

IPソルベント

7 "

エタノール

7重量部

トルエン

30 "

色 材

適 量

得られたマニキュアは塗りやすく、つめへの接着性が良好であった。

セレンシ

1 "

固形パラフィン

36 "

顔 料

11 "

(製法)

顔料以外の原料を融解し、これに顔料を加えてよく分散させ、加熱したロールミルで数回練り合わせる。これを室温まで冷却し、押出機 (Extruder) で内径 3 mm のノズルから芯を押し出す。

(評価)

得られたアイブロウは耐水性があり、摩擦に強く化粧くずれしにくかった。

実施例 9

以下に示す組成のマニキュアを製造した。

(マニキュア組成)

参考例 2 の共重合体

12重量部

ニトロセルロース

15 "

カンファー

6 "

酢酸ブチル

25 "